

# 环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子的相互作用

孟佑婷<sup>1,2</sup>, 郑袁明<sup>1</sup>, 张丽梅<sup>1</sup>, 贺纪正<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**微生物参与形成的锰氧化物是环境中一种高活性的锰氧化物。研究表明, 锰氧化菌主要通过分泌多铜氧化酶来氧化  $Mn(II)$  而形成锰氧化物。微生物形成锰氧化物过程的主要初级产物是与  $\delta-MnO_2$  或与酸性钠水锰矿类似的层状锰酸盐。生物氧化锰是环境中重要的吸附剂、氧化剂和催化剂。通过吸附、氧化作用, 生物氧化锰影响着重金属离子在环境中的迁移转化, 在重金属元素生物地球化学循环中起重要作用。研究锰氧化物的生物形成过程、生物氧化锰的结构特征及其与重金属离子之间的相互作用, 对于了解生物氧化锰在重金属元素生物地球化学循环过程中的作用以及在重金属污染修复中的应用有着重要意义。本文综述了环境中生物氧化锰的形成机制、性质、结构特点及其吸附、氧化重金属离子的机制。

**关键词:**生物氧化锰; 锰氧化菌; 多铜氧化酶; 重金属; 吸附; 氧化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0574-09

## Formation and Reactions of Biogenic Manganese Oxides with Heavy Metals in Environment

MENG You-ting<sup>1,2</sup>, ZHENG Yuan-ming<sup>1</sup>, ZHANG Li-mei<sup>1</sup>, HE Ji-zheng<sup>1</sup>

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Manganese (Mn) oxides are common minerals in natural environments that may play an important role in the biogeochemical cycles of heavy metals. Increasing evidences have shown that  $Mn(II)$  oxidation is a microbially-mediated process, and the Mn oxidizing microorganisms are thus recognized as the major drivers of the global Mn cycle. The major pathway for bacterial  $Mn(II)$  oxidation is catalysed by a multicopper oxidizing enzyme family. The primary  $Mn(IV)$  biooxides are phyllo-manganate-like minerals most similar to  $\delta-MnO_2$  or acid birnessite. Manganese oxides are known to have high sorption capacities for a wide variety of metal ions and considered to be the important environmental oxidant to many metal ions. This paper reviewed the mechanisms of biogenic manganese oxides formation and their reactions with heavy metal ions in environment.

**Key words:** biogenic manganese oxides; Mn-oxidizing microorganism; multicopper oxidase; heavy metals; sorption; oxidation

锰氧化物通过吸附、催化和氧化作用对环境中污染物和营养元素的迁移转化产生重要影响, 从而在重金属元素和有机碳的生物地球化学循环过程中起着非常重要的作用<sup>[1]</sup>。锰氧化物对多种金属离子(例如 Zn、Ni、Co、Pb 和 U)有很高的吸附能力和很强的氧化能力[如将  $As(III)$  氧化为  $As(V)$ ,  $Cr(III)$  氧化为  $Cr(VI)$ ,  $U(IV)$  氧化为  $U(VI)$ ,  $Co(II)$  氧化为  $Co(III)$ ]<sup>[2~6]</sup>。在厌氧环境中, 锰氧化物还可以作为细菌呼吸作用的临时电子受体, 氧化  $H_2$  和一些有机质<sup>[7]</sup>。

某些微生物(细菌和真菌)可以氧化  $Mn(II)$  形成锰氧化物  $Mn(III、IV)$  矿物(biogenic Mn oxides 或 Mn biooxides, 生物氧化锰)。环境中自然形成的锰氧化物大多数是微生物起源的, 要么是微生物氧化过程的直接产物, 要么是生物氧化锰初级产物在自然条件下老化而形成的<sup>[1]</sup>。

生物氧化锰一般都是结晶弱或短程有序的纳米级矿物, 具有较高的比表面积和反应活性<sup>[8]</sup>。在以往的研究中, 对于锰氧化物性质和结构特点的认识主要是基于对化学合成锰氧化物的研究结果。化学合成锰氧化物都是在极端 pH、 $Mn(II)$  浓度和温度条件下形成的, 而这些极端条件并不是自然环境下普遍存在的。研究生物氧化锰的生物形成过程及其生物化学机制、生物氧化锰的结构特点以及与重金属离子之间的相互作用机制, 对于理解生物氧化锰在重金属元素生物地球化学循环中的作用有着非常重要的意义; 另外, 将锰氧化菌及生物氧化锰作为重金

收稿日期: 2008-02-18; 修订日期: 2008-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(50621804); 中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目(RCEES-QN-200708); 中国科学院生态环境研究中心青年人才专项基金项目

作者简介: 孟佑婷(1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为重金属污染的修复, E-mail: ytmeng@gmail.com

\* 通讯联系人, E-mail: jzhe@cees.ac.cn

属污染的原位修复材料也有很好的应用前景.本文综述了微生物形成锰氧化物的机制、生物氧化锰的性质以及与重金属离子相互作用机制等方面的最新进展.

1 微生物形成锰氧化物的机制

微生物(细菌和真菌)将  $Mn(II)$  氧化为  $Mn(III、IV)$  氧化物的现象在自然界非常普遍.在土壤环境中,锰氧化物常与铁氧化物一起以铁锰结核和胶膜的形态存在<sup>[9,10]</sup>,这些氧化菌在铁锰结核和胶膜的形成过程中起到了重要作用<sup>[11]</sup>.Dieter 等<sup>[12]</sup>的研究表明,仅有  $O_2$  存在而没有锰氧化菌或者某些特殊矿物存在时, $Mn(II)$  在数年内都很难被氧化.在一些地区的相关研究也表明, $Mn(II)$  的生物氧化在当地环境中起决定性作用<sup>[13~15]</sup>. $Mn(II)$  的生物氧

化过程主要是表面催化反应,其氧化速率可比  $Mn(II)$  的无机氧化过程高几个数量级<sup>[16]</sup>,大大加快了  $Mn(II)$  在环境中的氧化速率.

1.1 锰氧化菌的分类及其模式菌株

根据 16S rRNA 基因序列分析结果,这些微生物均属于厚壁菌、放线菌的革兰氏阳性菌和  $\alpha、\beta、\gamma$  变形菌.目前研究的锰氧化菌主要包括 3 种模式菌株:*Leptothrix discophora* SS-1<sup>[17]</sup>和 SP-6<sup>[18]</sup>,它们在淡水环境中存在,产生的锰氧化物沉积在胞外菌鞘;*Pseudomonas putida* MnB1 和 GB-1<sup>[19,20]</sup>,它们在淡水和土壤环境中普遍存在<sup>[21,22]</sup>,并在细胞表面形成生物氧化锰;*Bacillus* sp. SG-1<sup>[23]</sup>,1 株从海洋中发现的锰氧化菌,主要通过产生的芽孢来氧化  $Mn(II)$ .另外,对于真菌氧化  $Mn(II)$  的研究也越来越多<sup>[24~27]</sup>.几种生物氧化锰的透射电镜结果如图 1 所示.

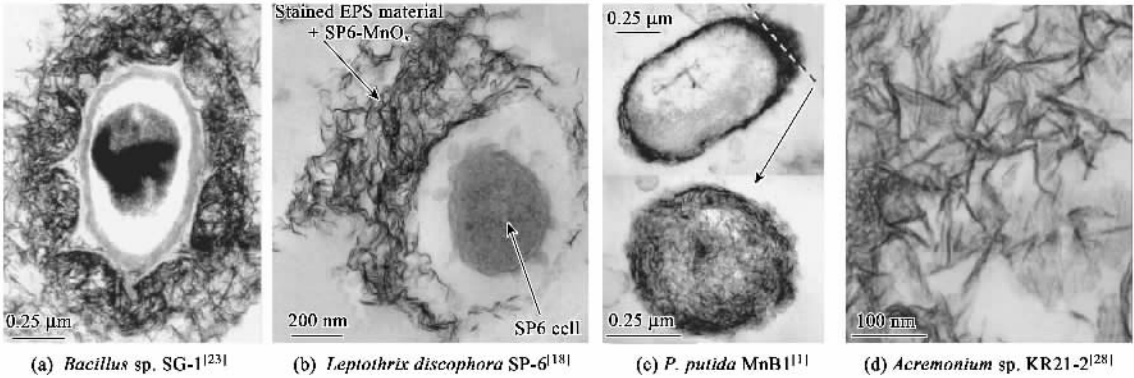


图 1 锰氧化菌及其形成生物氧化锰的透射电镜图

Fig.1 Transmission electron micrographs of several  $Mn(II)$ -oxidizing microorganisms and the formed biogenic Mn oxides

细菌催化氧化  $Mn(II)$  可以通过直接和间接 2 种方式.直接催化过程指细菌分泌某种物质来直接氧化  $Mn(II)$ ;间接催化过程指微生物通过调节环境的 pH( $CO_2$  的消耗和氨的释放)、氧化还原条件,或释放出新陈代谢产物如  $H_2O_2$  或其他过氧化物来氧化  $Mn(II)$ .

1.2 多铜氧化酶

近年来用分子生物学技术分别对锰氧化模式菌进行了研究,发现这几株模式菌虽然在分类地位上有很大差异:*Leptothrix discophora* SS-1、*P. putida* MnB1 和 GB-1、*Bacillus* sp. SG-1 分别属于  $\beta$  变形菌、 $\gamma$ -变形菌和低 GC 革兰氏阳性菌,但它们都是在细胞外分泌某种酶来氧化  $Mn(II)$ .通过分子生物学方法研究发现,这 3 种模式菌所分泌的酶都与多铜氧化酶(Muticopper Oxidases, MCOs)类似,分别为 MofA、CumA 和 MnxG<sup>[29]</sup>.多铜氧化酶是指一个酶家族,它

们采用多种形式的铜离子作为辅酶,以单电子传递方式来氧化多种无机物和有机物<sup>[30]</sup>.目前在 *Leptothrix discophora* 菌中发现的锰氧化酶可能与一种 MCO 基因有潜在的联系<sup>[17]</sup>.Miyata 等<sup>[28]</sup>在真菌 *Acremonium* sp. KR21-2 中发现了 1 种真菌 MCO 可以将  $Mn(II)$  氧化为  $Mn(IV)$ .这个结论与 Tebo 等<sup>[31]</sup>关于细菌和真菌在酶促氧化  $Mn(II)$  上可能存在相似性的推测相符.最近,Dick 等<sup>[32]</sup>用串联质谱检测方法来分析海洋中分离得到的芽孢杆菌芽孢中的  $Mn(II)$  氧化酶,从芽孢杆菌产生的锰氧化酶条带中分离出的 9 个多肽是 MnxG 所特有的,另外 1 个多肽来源于 MnxF 蛋白.此外没有发现其他的蛋白.这表明是由 MnxG(或者一类 MnxF/G 复合物)来直接催化生物氧化锰的形成.这些结果证明了细菌产生的酶对  $Mn(II)$  氧化的催化作用,为  $Mn(II)$  的单电子传递氧化过程的假设提供了进一步的证据.

MCOs 若以单电子方式来氧化底物,可假设其氧化路径为  $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$ . 根据这种氧化方式,  $\text{Mn(III)}$  作为中间产物可能在生物氧化锰的形成过程中起到重要作用. 细菌产生的  $\text{Mn(III)}$  络合物很可能在多种水环境和陆地环境中作为重要的氧化剂,因而可以参与到很多无机物和有机物的氧化还原反应中. Webb 等<sup>[33]</sup> 对 *Bacillus* sp. SG-1 形成锰氧化物的过程进行了研究,用焦磷酸钠方法捕捉形成的  $\text{Mn(III)}$ , 以及用近边同步 X 射线吸收精细结构光谱 ( $\mu$ -XANES) 进行检测, 2 个结果均证明了  $\text{Mn(III)}$  的存在. Johnson 等<sup>[34]</sup> 在对海洋锰氧化菌 *Erythrobacter* sp. SD21 菌株研究时也发现,  $\text{Mn(III)}$  是酶反应的初级产物. 然而在 *P. putida* MnB1 氧化  $\text{Mn(II)}$  的过程中没有发现  $\text{Mn(III)}$  的形成<sup>[21]</sup>. Miyata 等<sup>[28]</sup> 和 Bargar 等<sup>[35]</sup> 分别发现真菌 *Acremonium* sp. KR21-2 和 *Bacillus* sp. SG-1 氧化  $\text{Mn(II)}$  的过程中  $\text{Mn(III)}$  不是初级产物,而可能是由于歧化反应生成的.

### 1.3 氧化菌的生理学功能

微生物氧化  $\text{Mn(II)}$  的生理学功能还不是很清楚,可能包括对反应产生能量的利用和抵抗胁迫两方面. 微生物将  $\text{Mn(II)}$  氧化为  $\text{Mn(III/IV)}$  是放出能量的过程,尽管有现象显示微生物可以控制并可能利用该反应的能量,但对此还缺乏明确的证据. Tebo 等<sup>[1]</sup> 提出了微生物氧化  $\text{Mn(II)}$  的其它可能生理学功能: ①保护微生物体免受有毒金属、活性氧、紫外线、被捕食或者病毒的侵害; ②储存电子受体以备在厌氧呼吸时使用; ③将难以利用的有机物分解为可利用的底物,例如锰氧化物可以将有机酸降解为低分子量的化合物<sup>[36]</sup>; ④清除痕量重金属元素. 但这些假设也缺乏直接的证据. 此外,对于锰氧化酶的特异性尚需进一步研究,以阐明微生物氧化  $\text{Mn(II)}$  的机制.

## 2 生物氧化锰的性质和结构特点

### 2.1 生物氧化锰形成时的影响因素和结构特点

根据 MCOs 氧化机制的初步推测,生物氧化锰的成矿过程可分为 2 个阶段. 第一阶段,微生物分泌 MCOs 直接氧化  $\text{Mn(II)}$  得到一部分活性很高的生物氧化锰. 这些初级产物一般都是层状的锰氧化物 ( $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ) 和钠水锰矿<sup>[37]</sup>. 同步 X 射线衍射 (SR-XRD) 图谱结果表明这些初级产物是无定形态的<sup>[38]</sup>. 第二阶段,这些活性很高的锰氧化物矿物继续氧化  $\text{Mn(II)}$ , 形成次级产物. 最终锰氧化物产物

的形成会受到环境热力学等条件的影响.  $\text{Mn(II)}$  浓度是一个决定性因素. 在低  $\text{Mn(II)}$  浓度时,主要的次级产物是水合层状布塞尔矿; 在高  $\text{Mn(II)}$  浓度时,主要的次级产物是  $\beta$ - $\text{MnOOH}$ <sup>[38]</sup>. 其它环境因素,例如温度、压力、干扰离子的浓度、老化时间等都会对次级产物的结构和性质产生影响<sup>[39]</sup>.

根据 EXAFS 和 RD-XRD 的分析结果, *Bacillus* sp.、*P. putida*、*L. discophora* 和 *Acremonium* sp. 形成的生物氧化锰的结构都是与酸性钠水锰矿或  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  相似的层状锰酸盐<sup>[1, 18, 35]</sup>. 生物氧化锰的结构模型如图 2 所示<sup>[40]</sup>.

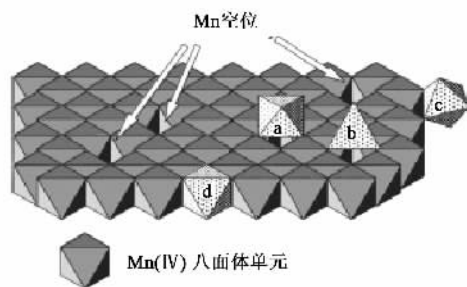


图 2 生物氧化锰的结构模型

Fig. 2 Structural model of biogenic Mn oxides

生物氧化锰具有很多结构特点,如表 1 所示. 从中可以看出,生物氧化锰的比表面积一般都高于化学合成锰氧化物. 高比表面积可能是生物氧化锰具有高重金属吸附容量的一个原因. 另外,生物氧化锰具有更高的单位结合能和更高的吸附效率. 在对锰氧化物对 Pb 的吸附研究中发现生物氧化锰比晶体  $\text{MnO}_2$  有更大的结合能<sup>[41]</sup>. 用 *L. discophora* SS-1 菌株形成的生物氧化锰吸附  $\text{Pb(II)}$  的吸附能力 ( $\text{Pb/Mn} = 0.5$ ) 比化学合成的锰氧化物高 2 ~ 5 倍,比晶体  $\text{MnO}_2$  高几个数量级<sup>[41]</sup>. 用 *P. putida* 菌株产生的锰氧化物吸附  $\text{Zn(II)}$ , 在 pH 值为 9 时  $\text{Zn/Mn}$  为 0.06 ~ 0.37<sup>[42]</sup>. 而采用化学合成的  $\text{MnO}_2$  吸附  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Zn/Mn}$  仅为 0.03 ~ 0.05<sup>[43]</sup>.

### 2.2 同步辐射技术在生物氧化锰研究中的应用

由于生物氧化锰的复杂性,目前应用传统的分析方法和基于化学合成氧化锰的研究方式都有一定的局限. 近年来,很多学者用基于同步辐射技术的 X 射线吸收光谱法 (X-ray absorption spectroscopy, XAS), 包括 X 射线近边吸收精细结构 (X-ray absorption near edge structure, XANES)、扩展 X 射线吸收精细结构 (extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS)、X 射线发射光谱法 (X-ray emission

spectroscopy, XES)、同步 X 射线衍射 (synchrotron radiation-based X-ray diffraction, SR-XRD) 来研究生物氧化锰的结构特点. XES 是基于产生的荧光强度( $K\beta$  发射  $3p \sim 1s$  的跃迁)来测量 Mn 的平均氧化价态, 这种跃迁对于不成对的  $3d$  电子数目非常敏感; XANES 可以提供锰氧化价态和吸着原子(如 Mn)周围的局部结构信息, 只要能得到合适的光谱模型, 这将是一个非常灵敏有效的相变探测器; SR-XRD 与普通 XRD 相比有很多优势, 包括可调节能量来穿透水、减小样品的荧光、拥有更高的统计计算能力(因而能

降低检出限和更快得到数据)和更多的角度变化. 这些方法能够定量地区分晶体、无定形态物质以及锰在溶液中的存在形式, 还可以在混合的多相体系中直接检测出 Mn 的氧化价态. 由于生物氧化锰通常是几种矿物混合的无定形态或非晶态, 这些技术可以很好地对生物氧化锰进行原位分析, 对生物氧化锰的氧化价态、结构特点和与重金属离子的结合方式有更深入的理解, 揭示生物氧化锰的形成及其作用机制, 可为生物氧化锰的应用提供必要的理论基础和科学依据.

表 1 化学合成锰氧化物和生物氧化锰的结构性质特点  
Table 1 Structural and surface characteristics of synthetic and biogenic Mn oxides

| 名称                                     | 来源                                | N <sub>2</sub> 比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | Mn 的平均氧化数 | 文献   |
|----------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------|------|
| 生物氧化锰                                  | <i>P. putida</i> MnB1             | 98                                                  | 3.90      | [21] |
| 生物氧化锰                                  | <i>Bacillus</i> sp. SG-1          | —                                                   | 3.7 ~ 4.0 | [35] |
| 生物氧化锰                                  | <i>Leptothrix discophora</i> SS-1 | 224                                                 | 3.6       | [44] |
| 生物氧化锰                                  | <i>Leptothrix discophora</i> SP6  | —                                                   | 3.8       | [18] |
| 生物氧化锰                                  | <i>Acremonium</i> sp. KR21-2      | 113                                                 | —         | [3]  |
| c-无序 H <sup>+</sup> -钠水锰矿 <sup>a</sup> | 化学合成                              | 154(pH 8.1)                                         | 3.70      | [21] |
| δ-MnO <sub>2</sub>                     | 化学合成                              | 121                                                 | 4.02      | [42] |
| 酸性钠水锰矿 <sup>a</sup>                    | 化学合成                              | 36                                                  | 3.96      | [42] |
| 三斜晶 Na-钠水锰矿 <sup>a</sup>               | 化学合成                              | 39                                                  | 3.57      | [21] |
| 晶体 MnO <sub>2</sub>                    | 化学合成                              | 4.7                                                 | —         | [41] |

3 生物氧化锰与重金属离子的相互作用

3.1 生物氧化锰对重金属离子的吸附

锰氧化物晶格结构中的Mn(Ⅲ)或Mn(Ⅱ), 以及锰氧化物八面体层间和矿物晶格缺陷的存在, 使得锰氧化物带有大量的负电荷, 需由其它阳离子例如H<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mn(Ⅱ)、Ca(Ⅱ)和水分子(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)等来补偿. 这使得锰氧化物有很高的阳离子交换能力, 能够大量吸附金属离子. 锰氧化物对金属离子的吸附可以归纳为 3 种方式<sup>[1,40]</sup>: ①外表面吸附, 指吸附在层表面或者 MnO<sub>6</sub> 的八面体边缘; ②内表面吸附, 即吸附在层间锰氧化物八面体的上(下)方或进入隧道状锰氧化物的内部结构中; ③金属阳离子取代锰氧化物结构中的 Mn 或进入结构空穴中而被吸附.

生物氧化锰上吸附重金属的机制可能与化学锰氧化物相似, 但有一定的区别. 其最大区别就是生物氧化锰可以在重金属存在条件下使本身结构发生变化(甚至不断生长), 使重金属更容易地进入锰氧化物的结构中, 尤其是在隧道结构的锰氧化物中. 最近研究发现, U(VI)可以进入到生物氧化锰的结构中, 形成与钙锰矿类似的最终产物. 而在化学合成的层状锰酸盐吸附 U(VI)的过程中还从未发现这种现

象<sup>[4]</sup>. 其次, 生物氧化锰结构中的Mn(Ⅲ)含量很低, *P. putida* MnB1 形成的生物氧化锰在其层状结构中几乎全部是Mn(Ⅳ)<sup>[21]</sup>, Miyata 等<sup>[28]</sup>和 Bargar 等<sup>[35]</sup>分别发现真菌 *Acremonium* sp. KR21-2 和 *Bacillus* sp. SG-1 形成的生物氧化锰以Mn(Ⅳ)为主. 因此, 吸附主要发生在晶格的八面体空位上. 另外, 锰氧化菌在形成锰氧化物的过程中会产生胞外聚合物, 这些包裹在生物氧化锰表面的物质可能会影响生物氧化锰的性质. 当锰氧化菌单独存在时(不含有锰氧化物), Zn 主要与磷酸盐基团络合. 而在含有锰氧化物的细菌薄膜(biofilm)内, 锰氧化物比细菌薄膜本身有更强的吸附能力, 也就是说 Zn 在锰氧化物上吸附饱和之后才开始吸附到细菌薄膜上<sup>[42]</sup>. Villalobos 等<sup>[2]</sup>也发现, 在没有锰氧化物存在的情况下, Pb 会与有机物相结合, 但是一旦有锰氧化物存在会优先与之结合.

K-edge EXAFS 已经用来研究生物氧化锰吸附 Pb、Zn 和 U 的机制<sup>[2,4,42,44]</sup>. Villalobos 等<sup>[2]</sup>发现 Pb 在 *P. putida* MnB1 形成的生物氧化锰上的吸附方式有 2 种: ①在层间阳离子空位的上方或下方以共三角的方式吸附[图 3(a)]; ②在边缘以共两角的方式吸附在层状生物氧化锰上[图 3(b)]. 而且, Pb 的吸附总量大致是表面吸附量和层间吸附量的总和. 另外,

Pb 也可嵌入锰氧化物的单体结构内部<sup>[2,45]</sup> [图 3(d)]. Zn 也可以进入到锰氧化物的结构中, 以 2 个

Zn(II) 来平衡锰氧化物结构中缺失一个 Mn(IV) 所产生的负电荷, 如图 3(c) 所示<sup>[42]</sup>.

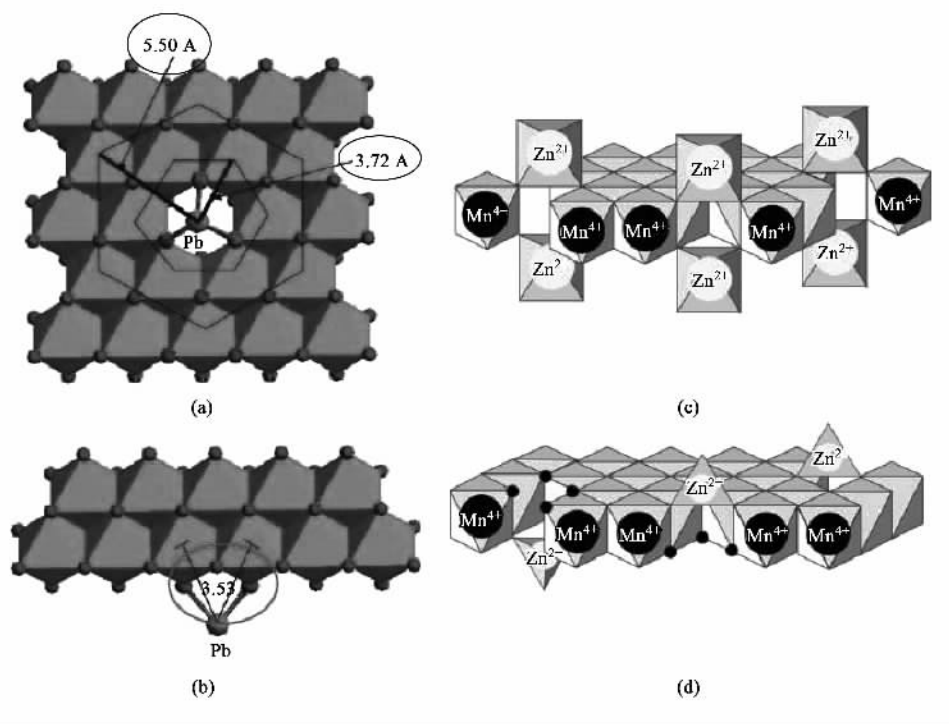


图 3 Pb 和 Zn 在生物氧化锰上吸附方式的示意

Fig. 3 Pb and Zn coordinated to vacancy sites of the biogenic hexagonal-bimssite

重金属离子的浓度会影响其吸附在锰氧化物上的方式和吸附量. 在对 *P. putida* 形成的生物氧化锰吸附 Zn 的研究中发现<sup>[42]</sup>, 在低浓度 Zn 时, Zn 主要以四面体配位的方式吸附在锰氧化物层间空位上; 而当 Zn 浓度逐渐增加时, 层间八面体配位的方式逐渐增加. Manceau 等<sup>[46]</sup>用 EXAFS 研究 Zn 吸附在钠水锰矿上的结果也表明, 在低 Zn 浓度时, Zn 和表层的 3 个 O 及层间的 1 个水分子形成四面体, 如图 3(d) 所示. 而在高 Zn 浓度时, Zn 形成了三齿共角的层间络合物, 和表层的 3 个 O 以及层间的 3 个水分子一起形成了八面体络合物, 如图 3(e) 所示. *Bacillus* sp. SG-1 形成的锰氧化物对 U(VI) [U(VI)O<sub>2</sub><sup>+</sup>] 有很高的吸附量<sup>[4]</sup>, 当 10 μmol/L Mn(II)、20 μmol/L 的 U(VI) 和 SG-1 菌的芽孢共同存在时, 锰氧化物中 U(VI)/Mn(II) 吸附摩尔比达到 0.32. 随 U(VI) 浓度的增加, 锰氧化物原来的层状结构变成了隧道状结构, 这种结构更利于稳定的 U-Mn 络合物的形成.

### 3.2 生物氧化锰对重金属离子的氧化

锰氧化物作为环境中重要的氧化剂可以氧化多种重金属离子. 地下水中 As(III) 和 As(V) 的污染是一个非常普遍的问题<sup>[47]</sup>. As(III) 转化至 As(V) 是水

体 As 污染水体修复的重要方式, 锰氧化物是 As(III) 的重要氧化剂之一<sup>[48]</sup>. 含有 Mn(II)、As(V) 和 *Acremonium* sp. KR21-2 菌的培养基中<sup>[49]</sup>, 在生物氧化锰形成的初期, 有很高的 As(V) 吸附量, As/Mn 摩尔比约为 0.02:1. 而随着锰氧化物的进一步形成, 吸附的 As(V) 逐渐被释放出来, 最终只有约 0.001 5:1. As(V) 和生物氧化锰的表面都是负电荷结构, 存在电荷排斥作用, Tani 等<sup>[49]</sup>认为高浓度 Mn(II) 存在会减小这种排斥作用. 其它阳离子如 Zn(II)、Ni(II)、Co(II) 也会起到相同的作用. 这表明 As(V) 在生物氧化锰表面的吸附受共存阳离子的影响很大. 在只有菌液而没有 Mn(II) 存在条件下, 未发现 As(III) 被氧化, 这说明 As(III) 不是被锰氧化菌直接氧化, 而可能是被间接氧化的. 随着体系中 Mn(II) 初始浓度的增加, As(III) 的氧化量降低, 但总 As 的吸附量增加. 当 As(III) 和生物氧化锰同时存在时, 生物氧化锰吸附的 As(III) 很少, As(III) 是先被氧化为 As(V) 才被吸附的. Power 等<sup>[50]</sup>也报道了 As(III) 被化学合成的钠水锰矿氧化时受到共存的 Zn(II) 的抑制作用. 总的来说, 共存阳离子对 As(III) 的氧化和 As(V) 的吸附都会产生很大影响.

在考虑应用生物氧化锰作为重金属吸附剂来对污染环境进行原位修复时,也要考虑到可能带来的风险.例如,锰氧化物是自然环境中唯一已知可以氧化Cr(Ⅲ)的氧化剂,可以将Cr(Ⅲ)氧化为毒性更高的Cr(Ⅵ).因此,研究Cr在锰氧化物存在时的价态变化,也有利于降低Cr污染带来的风险.对于生物氧化锰对Cr(Ⅲ)的氧化,Murray等<sup>[51]</sup>提出了3种可能的机制:①是锰氧化菌可形成活性非常强的锰氧化物氧化Cr(Ⅲ),这也可能是溶解态的酶-Mn(Ⅲ、Ⅳ)结合产物氧化Cr(Ⅲ);②是锰氧化菌氧化过程中形成中间产物Mn(Ⅲ)的同时氧化Cr(Ⅲ).Mn(Ⅲ)是非常强的氧化剂和还原剂,已有研究表明,Mn(Ⅲ)能够将Co(Ⅱ)和Cr(Ⅲ)分别催化氧化为Co(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)<sup>[52]</sup>,并在Cr(Ⅲ)氧化的过程中起到了主要作用;③是生成的酶没有特异性,直接氧化Cr(Ⅲ).

Murray等<sup>[51]</sup>和Wu等<sup>[5]</sup>发现*Bacillus* sp. SG-1、*P. putida* MnB1和*P. putida* GB-1均不能直接氧化Cr(Ⅲ),但是在Mn(Ⅱ)存在的条件下,可以产生少量的活性锰氧化物或者其它中间产物来催化氧化Cr(Ⅲ)<sup>[5,22,51]</sup>,这与锰氧化菌氧化Mn(Ⅱ)的过程相似.*Bacillus* sp. SG-1形成的生物氧化锰氧化Cr(Ⅲ)的方式如图4所示<sup>[51]</sup>.

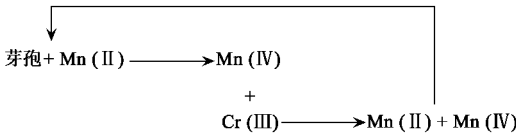


图4 SG-1形成的生物氧化锰氧化Cr(Ⅲ)的可能途径  
Fig.4 Potential pathways of Cr(Ⅲ) oxidation by SG-1-Mn oxides

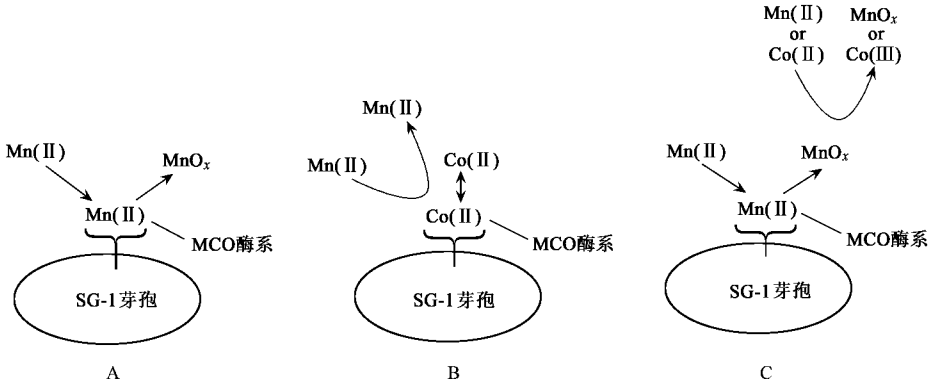
生物氧化锰氧化Cr(Ⅲ)的速率是化学合成MnO<sub>2</sub>氧化速率的7倍,而锰氧化菌、Mn(Ⅱ)和Cr(Ⅲ)混合体系的氧化速率是化学合成MnO<sub>2</sub>氧化Cr(Ⅲ)过程的25倍<sup>[51]</sup>.Wu等<sup>[53]</sup>在研究*P. putida* MnB1形成生物氧化锰及其氧化Cr(Ⅲ)的过程时发现,FeS可以降低生物氧化锰的形成速率和Cr(Ⅲ)氧化速率.对于Mn(Ⅲ)在Cr(Ⅲ)氧化中的作用,有人认为Cr(Ⅲ)的氧化与Mn(Ⅲ)有关<sup>[54,55]</sup>,但也有研究表明无关<sup>[51,56]</sup>,对此尚需要进一步研究.

在Co(Ⅱ)的氧化过程中,发现*Bacillus* sp. SG-1不能直接氧化Co(Ⅱ),而在有少量Mn(Ⅱ)存在的条件下才出现了Co(Ⅱ)的氧化<sup>[57]</sup>.虽然以往的研究中认为Co(Ⅱ)可以被*Bacillus* sp. SG-1直接氧化<sup>[52]</sup>,但是他们的实验可能没有考虑痕量Mn(Ⅱ)也可能形成活性较高的生物氧化锰来氧化Co(Ⅱ).生物氧化锰氧化Co(Ⅱ)的可能方式如图5所示<sup>[57]</sup>.

在Mn(Ⅱ)、Cr(Ⅲ)[或Co(Ⅱ)]和锰氧化菌存在时,Cr(Ⅲ)[或Co(Ⅱ)]的存在会降低Mn(Ⅱ)的氧化速率,甚至会抑制Mn(Ⅱ)的氧化,这可能由于Cr(Ⅲ)[或Co(Ⅱ)]与Mn(Ⅱ)竞争生物氧化Mn(Ⅱ)的初级产物——高活性生物氧化锰的氧化位点,从而抑制了Mn(Ⅱ)氧化的第2个步骤<sup>[57]</sup>.随着生物氧化锰初级产物的逐渐老化结晶,其活性迅速降低,Cr(Ⅲ)或Co(Ⅱ)的氧化速率也会大大降低.

4 展望

锰的微生物氧化是个非常重要的生物地球化学过程.越来越多的证据表明,MCOs在Mn(Ⅱ)氧化



A表示没有竞争金属离子存在时,SG-1通过在芽孢表面的MCO来氧化Mn(Ⅱ)形成生物氧化锰;B表示Co(Ⅱ)与Mn(Ⅱ)竞争MCO上的结合位点,从而阻止Mn(Ⅱ)的氧化,Mn(Ⅱ)未被氧化,则Co(Ⅱ)就没有氧化;C表示通过MCO氧化得到的生物氧化锰可以进一步氧化Mn(Ⅱ)和Co(Ⅱ),Mn(Ⅱ)和Co(Ⅱ)在这个步骤形成竞争关系

图5 *Bacillus* sp. SG-1形成的生物氧化锰氧化Co(Ⅱ)的途径

Fig.5 Schematics pathways of inhibition of Co(Ⅱ) and Mn(Ⅱ) oxidation by *Bacillus* SG-1-Mn oxides

过程中起到了重要作用,但很多关键和重要的问题还没有得到解决。

首先,MCOs 是直接催化氧化  $\text{Mn}(\text{II})$  还是仅仅介入  $\text{Mn}$  氧化过程,这是有很大区别的;其次,迄今为止,MCOs 的基因在外源载体上尚未成功表达得到有活性的酶,因此 MCOs 在  $\text{Mn}(\text{II})$  氧化过程中的直接作用还只是一个假设;再次, $\text{Mn}(\text{II})$  如果是直接氧化为  $\text{Mn}(\text{IV})$  的,那么这类反应对于采用单电子氧化方式的 MCOs 来说是不常见的。对于  $\text{Mn}(\text{II})$  来说,一下子移除 2 个电子也是能量不平衡的。对一种海洋锰氧化菌 *Erythrobacter* sp. SD21 菌株的研究结果表明,锰氧化酶也许是一种不同于 MCOs 的醌蛋白,是一种新酶<sup>[34]</sup>。因此,对于锰氧化过程和酶催化的直接关系还需要深入研究。根据锰氧化菌氧化  $\text{Mn}(\text{II})$  的猜测,最终得到不同锰氧化物的真正来源——是微生物直接形成的或是由次级反应的产物在环境条件下老化得到的,还有待于深入探讨。

作为环境中非常有效的吸附剂和氧化剂,人们推测生物氧化锰通过几种机制与重金属离子相互作用,在重金属离子在环境中的迁移转化过程中起到重要作用。生物氧化锰的中间产物  $\text{Mn}(\text{III})$  可以通过与有机物及络合体结合而存在,可能在与重金属离子的作用中,尤其是氧化过程中起到关键作用。但是这些机制和方式还只是假设,还需要更多的直接证据来支持。

生物氧化锰也可作为一种环境友好的生物材料。研究生物氧化锰的形成过程、性质及其与重金属离子的相互作用机制,不仅对于了解生物氧化锰在重金属离子生物地球化学循环中的作用有着非常重要的意义,也为其在污染环境原位修复提供很好的理论依据。

#### 参考文献:

- [1] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, *et al.* Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation[J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2004, **32**: 287-328.
- [2] Villalobos M, Bargar J, Sposito G. Mechanisms of  $\text{Pb}(\text{II})$  Sorption on a Biogenic Manganese Oxide[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(2): 569-576.
- [3] Tani Y, Ohashi M, Miyata N, *et al.* Sorption of  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ , and  $\text{Zn}(\text{II})$  on biogenic manganese oxides produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2 [J]. *J Environ Sci Heal A*, 2004, **39**(10): 2641-2660.
- [4] Webb S M, Fuller C C, Tebo B M, *et al.* Determination of Uranyl Incorporation into Biogenic Manganese Oxides Using X-ray Absorption Spectroscopy and Scattering[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(3): 771-777.
- [5] Wu Y, Deng B, Xu H, *et al.* Chromium(III) Oxidation Coupled with Microbially Mediated Mn(II) Oxidation[J]. *Geomicrobiol J*, 2005, **22**(3): 161-170.
- [6] Tournassat C, Charlet L, Bosbach D, *et al.* Arsenic(III) Oxidation by Birmessite and Precipitation of Manganese(II) Arsenate[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(3): 493-500.
- [7] Tebo B M, Johnson H A, McCarthy J K, *et al.* Geomicrobiology of manganese(II) oxidation[J]. *Trends Microbiol*, 2005, **13**(9): 421-428.
- [8] Kim H S, Pasten P A, Gaillard J F, *et al.* Nanocrystalline Todorokite-Like Manganese Oxide Produced by Bacterial Catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**(47): 14284-14285.
- [9] Burns R G and Burns M V. Mechanism for nucleation and growth of manganese nodules[J]. *Nature*, 1975, **255**(5504): 130-131.
- [10] Zhang L M, Liu F, Tan W F, *et al.* Microbial DNA extraction and analyses of soil iron-manganese nodules[J]. *Soil Biol Biochem*, 2008, **40**(6): 1364-1369.
- [11] He J Z, Zhang L M, Jin S S, *et al.* Bacterial Communities Inside and Surrounding Soil Iron-Manganese Nodules[J]. *Geomicrobiol J*, 2008, **25**(1): 14-24.
- [12] Dieter D, Werner S. Is dissolved  $\text{Mn}^{2+}$  being oxidized by  $\text{O}_2$  in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, **48**(7): 1571-1573.
- [13] Kay J T, Conklin M H, Fuller C C, *et al.* Processes of Nickel and Cobalt Uptake by a Manganese Oxide Forming Sediment in Pinal Creek, Globe Mining District, Arizona[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(24): 4719-4725.
- [14] Emerson S, Kalhorn S, Jacobs L, *et al.* Environmental oxidation rate of manganese(II): bacterial catalysis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982, **46**(6): 1073-1079.
- [15] Fuller C C, Harvey J W. Reactive Uptake of Trace Metals in the Hyporheic Zone of a Mining-Contaminated Stream, Pinal Creek, Arizona[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(7): 1150-1155.
- [16] Hastings D, Emerson S. Oxidation of manganese by spores of a marine bacillus: Kinetic and thermodynamic considerations [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, **50**(8): 1819-1824.
- [17] Corstjens P L A M, deVrind J P M, Goosen T, *et al.* Identification and molecular analysis of the *Leptothrix-discophora* SS-1 *mofA* gene, a gene putatively encoding a manganese-oxidizing protein with copper domains[J]. *Geomicrobiol J*, 1997, **14**(3): 249-249.
- [18] Saratovsky I, Wightman P G, Pasten P A, *et al.* Manganese oxides: Parallels between abiotic and biotic structures[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(34): 11188-11198.
- [19] Caspi R, Haygood M G, Tebo B M. Unusual ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase genes from a marine manganese-oxidizing bacterium[J]. *Microbiology-UK*, 1996, **142**: 2549-2559.
- [20] Caspi R, Tebo B M, Haygood M G. c-Type cytochromes and manganese oxidation in *Pseudomonas putida* MnB1[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1998, **64**(10): 3549-3555.
- [21] Villalobos M, Toner B, Bargar J, *et al.* Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1[J].

- Geochim Cosmochim Acta, 2003, **67**(14): 2649-2662.
- [22] Murray K J, Mozafarzadeh M L, Tebo B M. Cr(III) Oxidation and Cr Toxicity in Cultures of the Manganese(II)-Oxidizing *Pseudomonas putida* Strain GB-1[J]. Geomicrobiol J, 2005, **22**(3): 151-159.
- [23] van Waasbergen L G, Hildebrand M, Tebo B M. Identification and characterization of a gene cluster involved in manganese oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1[J]. J Bacteriol, 1996, **178**(12): 3517-3530.
- [24] Miyata N, Tani Y, Iwahori K, et al. Enzymatic formation of manganese oxides by an *Acremonium*-like hyphomycete fungus, strain KR21-2[J]. FEMS Microbiol Ecol, 2004, **47**(1): 101-109.
- [25] Thompson I A, Huber D M, Guest C A, et al. Fungal manganese oxidation in a reduced soil[J]. Environ Microbiol, 2005, **7**(9): 1480-1487.
- [26] Delatorre M A, Gomezalcaron G. Manganese and Iron Oxidation by Fungi Isolated from Building Stone[J]. Microb Ecol, 1994, **27**(2): 177-188.
- [27] Miyata N, Maruo K, Tani Y, et al. Production of biogenic manganese oxides by anamorphic ascomycete fungi isolated from streambed pebbles[J]. Geomicrobiol J, 2006, **23**(2): 63-73.
- [28] Miyata N, Tani Y, Maruo K, et al. Manganese(IV) oxide production by *Acremonium* sp. strain KR21-2 and extracellular Mn(II) oxidase activity[J]. Appl Environ Microbiol, 2006, **72**(10): 6467-6473.
- [29] Brouwers G J, Vijgenboom E, Corstjens P, et al. Bacterial Mn<sup>2+</sup> oxidizing systems and multicopper oxidases: An overview of mechanisms and functions[J]. Geomicrobiol J, 2000, **17**(1): 1-24.
- [30] Solomon E I, Sundaram U M, Machonkin T E. Multicopper Oxidases and Oxygenases[J]. Chem Rev, 1996, **96**(7): 2563-2606.
- [31] Tebo B M, Giorse W C, van Waasbergen L G, et al. Bacterially mediated mineral formation: insights into manganese(II) oxidation from molecular genetic and biochemical studies[J]. Rev Mineral Geochem, 1997, **35**(1): 225-266.
- [32] Dick G J, Torpey J W, Beveridge T J, et al. Direct identification of a bacterial Manganese(II) oxidase from spores of several different marine bacillus species: the multicopper oxidase MnxG[J]. Appl Environ Microbiol, 2008, **74**(5): 1527-1534.
- [33] Webb S M, Dick G J, Bargar J R, et al. Evidence for the presence of Mn(III) intermediates in the bacterial oxidation of Mn(II)[J]. PNAS, 2005, **102**(15): 5558-5563.
- [34] Johnson H A, Tebo B M. In vitro studies indicate a quinone is involved in bacterial Mn(II) oxidation[J]. Arch Microbiol, 2008, **189**(1): 59-69.
- [35] Bargar J R, Tebo B M, Bergmann U, et al. Biotic and abiotic products of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1[J]. Am Mineral, 2005, **90**(1): 143-154.
- [36] Parikh S J, Chorover J. FTIR spectroscopic study of biogenic Mn-oxide formation by *Pseudomonas putida* GB-1[J]. Geomicrobiol J, 2005, **22**(5): 207-218.
- [37] Post J E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance[J]. PNAS, 1999, **96**(7): 3447-3454.
- [38] Bargar J R, Webb S M, Tebo B M. EXAFS, XANES and *in-situ* SR-XRD characterization of biogenic manganese oxides produced in sea water[J]. Phys Scripta, 2005, **T115**: 888-890.
- [39] Mandemack K W, Post J, Tebo B M. Manganese mineral formation by bacterial spores of the marine *Bacillus* strain SG-1: Evidence for the direct oxidation of Mn(II) to Mn(IV)[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, **59**(21): 4393-4408.
- [40] Miyata N, Tani Y, Sakata M, et al. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions[J]. J Biosci Bioeng, 2007, **104**(1): 1-8.
- [41] Nelson Y M, Lion L W, Giorse W C, et al. Production of Biogenic Mn Oxides by *Leptothrix discophora* SS-1 in a Chemically Defined Growth Medium and Evaluation of Their Pb Adsorption Characteristics[J]. Appl Environ Microbiol, 1999, **65**(1): 175-180.
- [42] Toner B, Manceau A, Webb S M, et al. Zinc sorption to biogenic hexagonal-bimessite particles within a hydrated bacterial biofilm[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2006, **70**(1): 27-43.
- [43] Li X, Pan G, Qin Y, et al. EXAFS studies on adsorption-desorption reversibility at manganese oxide-water interfaces: II. Reversible adsorption of zinc on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>[J]. J Colloid Interf Sci, 2004, **271**(1): 35-40.
- [44] Nelson Y M, Lion L W, Shuler M L, et al. Effect of Oxide Formation Mechanisms on Lead Adsorption by Biogenic Manganese (Hydr) oxides Iron (Hydr) oxides, and Their Mixtures[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(3): 421-425.
- [45] O'Reilly S E, Hochella M F. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, **67**(23): 4471-4487.
- [46] Manceau A, Lanson B, Drits V A. Structure of heavy metal sorbed bimessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, **66**(15): 2639-2663.
- [47] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review[J]. Talanta, 2002, **58**(1): 201-235.
- [48] Chiu V Q, Hering J G. Arsenic Adsorption and Oxidation at Manganite Surfaces. 1. Method for Simultaneous Determination of Adsorbed and Dissolved Arsenic Species[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(10): 2029-2034.
- [49] Tani Y, Miyata N, Ohashi M, et al. Interaction of inorganic arsenic with biogenic manganese oxide produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2[J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(24): 6618-6624.
- [50] Power L E, Arai Y, Sparks D L. Zinc Adsorption Effects on Arsenite Oxidation Kinetics at the Bimessite-Water Interface[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(1): 181-187.
- [51] Murray K J, Tebo B M. Cr(III) Is Indirectly Oxidized by the Mn(II)-Oxidizing Bacterium *Bacillus* sp. Strain SG-1[J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 528-533.
- [52] Lee Y T, Tebo B M. Cobalt(II) Oxidation by the Marine Manganese(II)-Oxidizing *Bacillus* sp. Strain SG-1[J]. Appl Environ Microbiol, 1994, **60**: 2949-2957.
- [53] Wu Y X, Deng B L. Inhibition of FeS on chromium(III) oxidation by biogenic manganese oxides[J]. Environ Eng Sci, 2006, **23**(3): 552-560.
- [54] Nico P S, Zasoski R J. Importance of Mn(III) Availability on the

- Rate of Cr(Ⅲ) Oxidation on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(16): 3363-3367.
- [55] Weaver R M, Hochella M F Jr. The reactivity of seven Mn-oxides with Cr<sup>3+</sup><sub>aq</sub>: A comparative analysis of a complex, environmentally important redox reaction[J]. Am Mineral, 2003, **88**(11-12): 2016-2027.
- [56] Weaver R M, Hochella J M F, Ilton E S. Dynamic processes occurring at the Cr<sup>Ⅲ</sup><sub>aq</sub>-manganite (  $\gamma$ -MnOOH ) interface: simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction, and dissolution [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, **66**(23): 4119-4132.
- [57] Murray K J, Webb S M, Bargar J R, *et al*. Indirect oxidation of Co(Ⅱ) in the presence of the marine Mn(Ⅱ)-oxidizing bacterium *Bacillus* sp. strain SG-1[J]. Appl Environ Microbiol, 2007, **73**(21): 6905-6909.